

⑤Int.Cl.

⑥日本分類

日本国特許庁

⑪特許出願公告

C 07 c
B 01 j
B 01 d
C 01 b

16 B 61
16 B 601
16 B 602.2
16 B 621
16 C 61
16 C 613
13(9)G 1
13(9)G 421

特許公報

14 C 3
13(7)A 1

昭47-3334

④公告 昭和47年(1972)1月29日

発明の数 1

(全21頁)

1

2

④カルボン酸またはそのエステル類の製造方法

①特 願 昭43-22651

②出 願 昭43(1968)4月5日

優先権主張 ②1967年4月5日③アメリカ 5
国④628581

⑦発 明 者 フランク・エドワード・ポーリッ
ク

アメリカ合衆国テキサス州ホース
トン・ガルフ・フリーウェイ
8214

同 アーノルド・ハーシュマン

アメリカ合衆国ミズーリ州クリー
ブ・コアー・モーウツド・ドライ
ブ17

同 ウォルター・ロバート・ノックス
アメリカ合衆国ミズーリ州ミズー
リ・パラス・ウッズ・コート
12343

同 ジェームス・フランク・ロス 20
アメリカ合衆国ミズーリ州セント
ルイス・ボーム・リッジ・コート
1340

⑦出 願 人 モンサント・コンパニー

アメリカ合衆国ミズーリ州セント
ルイス・ノースリンドバーグ・ブ
ールバード800

代 理 人 弁理士 浅村成久 外3名

図面の簡単な説明

図面は本発明のある実施例を例証する生産工程
図である。

発明の詳細な説明

本発明はカルボン酸およびエステル製造方法に
関する。より特定の意義において、本発明はロジ
ウム化合物および錯体を本質的に包含する触媒組
成物の存在において、アルコールと一酸化炭素と
を反応させて、選択的にかつ効率的にカルボン酸

およびエステルを造る方法に関する。

アルコールからカルボン酸を造るカルボニル化
は本技術において公知であり、かつメタノールの
カルボニル化による酢酸の製造に特に向けられて
いる。従来の技術はガス相固定床反応と液体相反
応との両者において、上げられた温度と圧力とに
おけるアルコールと一酸化炭素との反応によるカ
ルボン酸の合成のための多くの触媒を用いること
を教示している。リン酸、リン酸塩、塩化亜鉛と
塩化第一銅とのような重金属塩、各種の金属の硅
酸塩、各種の水和状態の三弗化硼素のような触媒
が各400℃と10000 psig の単位の上げら
れた温度と圧力とにおけるメチルアルコールと一
酸化炭素の反応による酢酸の製造を実施させると
報告されている。しかしながらこのようなはげし
い条件下においても、酸の収量は実質的に貧弱で
あり、したがって不経済である。温度および/ま
たは圧力の若干よりはげしくない反応条件が、特
定の触媒組成物、例えばリン酸銅を含有する液体
リン酸を用いる330-340℃の温度での反応、
リン酸で含浸された活性炭素を用いる300-
500℃の温度と2000-4000 psig の圧
力での反応；および液体相中の鉄、コバルトおよ
びニッケルのハイドライドまたは遊離のハロゲンと
共に、前記金属の金属カルボニルを用いる260-
360℃の温度と2800-15000 psig
を用いる反応が文献中に報告されている。よりは
げしくない反応条件におけるこれらの特定の触媒
成分を用いても、本発明の方法において達成され
る収量および反応速度よりも実質的貧弱な所望の
カルボン酸生成物と実質的緩慢な反応速度しか得
られない。

従来の技術において述べられているカルボニル
化方法に存在するある欠点は触媒の不安定性生成
物の選択性の欠乏、および触媒反応性の低レベル
である。従来の技術のカルボニル化方法の一つの
特別の欠点は、揮発性カルボニルまたはジコバル
トオクタカルボニル、鉄カルボニルおよびニッケ

ルカルボニルを包含する金属カルボニルを容易に形成する金属を包含する触媒の使用に依存し、しかもこれらすべての触媒は用いられる必要な高反応温度の下で安定性であるために一酸化炭素の高分圧の使用を必要とする。例えば、ジコバルトオクタカルボニルは175℃乃至300℃常態のカルボニル化条件の下で3000 psig 乃至10000もの高い一酸化炭素の分圧を必要とする。

従来の技術において発表されたカルボニル化方法の尙他の欠点は、比較的到低レベルの活性である。この低レベルの活性は実質的反應速度と転換とを得るためにより高い触媒濃度、より長い反応時間、およびより高い温度を必要とする。したがって、より大きいかつより高価の処理用装置を必要とする。

今までに発表されたカルボニル化方法の他の欠点は、高転換程度のために必要な温度において所望のカルボン酸に対し高い選択性を維持することができないことにある。これらの一層高い温度において、アルデヒド、高級カルボン酸、二酸化炭素、メタンおよび水の実質量を包含する望ましくない副生成物が形成され、これにより実質的収量の損失となりかつ他の生成物の精製および処理における再循環工程を必要とする。

従来の技術において述べられたカルボニル化方法の他の欠点は、所望のカルボン酸生成物に対する高選択性と高収量とを維持するための実質的純粋の一酸化炭素の使用を必要とする触媒系に依存することである。例えば、今までに述べられているコバルト含有触媒系は、水素のような不純物を含有する一酸化炭素供給流と共に用いられる時、メタン、二酸化炭素、アルデヒド、所望のカルボン酸と同一の炭素数のアルコール、および所望よりも多い炭素数のカルボン酸を包含する多くの望ましくない副生成物を造る。したがって、所望のカルボン酸に対する選択性と収量とにおける実質的損失が生ずる。従来の技術の触媒は二酸化炭素とメタンのような厄介なガス状副生成物および反応器中の高割合のエーテルを形成させ、これにより、一酸化炭素の分圧を抑圧し、かつ結局所望のカルボニル化反応速度を減少させる。しばしば付加的処理工程がこれらの望ましくない副生成物を除去するために要求され、より大きいかつより高価な処理装置を必要とする。

したがって、本発明の目的は上記欠点を克服し、

かくして有機酸とそのエステル製造のための改善され、かつ一層経済的であり、かつ工業的に実施しうるカルボニル化方法を提供するにある。

本発明の他の目的は従来の技術において述べられた組成物より、反応性でありかつより安定なカルボニル化触媒組成物を提供するにある。

本発明の尙他の目的は、カルボン酸の製造のためのより選択的であり、かつより反応性のカルボニル化触媒組成物を提供するにある。

10 本発明の他の目的は所望のカルボン酸の高収量を与え、しかもエーテル、アルデヒド、高級カルボン酸、二酸化炭素、メタン、水および他の望ましくない副生成物を最低に形成する、製造方法を与えるカルボニル化触媒組成物を提供するにある。

15 本発明の別の目的は、改善されかつより安定な触媒の存在において、アルコールおよびアルコール誘導体と一酸化炭素とを反応させ、かつ今まで一般的に用いられた触媒濃度、温度、より低い温度、より低い圧力、およびより短い接触時間を用い、かつ生成物の単離、触媒の回収と再循環を容易にすることにより、実質的触媒分解および損失なしで、カルボン酸またはそのエステルを有効にかつ選択的に製造させる改良カルボニル化方法を提供することである。

25 本発明のこれらおよび他の目的に次の説明および発表から、本技術において熟練せる人々に明白となる。

本発明により、 n 個の炭素原子を有するアルコールが $n+1$ 個の炭素原子を有する酸と、このアルコールとこの酸とのエステルからなる混合物に、気相中のアルコールまたはアルコール誘導体と一酸化炭素とを、50℃乃至300℃の温度で、かつ1 psig 乃至15000 psig 望ましくは5 psig 乃至3000 psig かつより望ましくは10 psig 乃至1000 psig (より高い圧力が用いられるけれども)の一酸化炭素の分圧において、活性部分、例えば、ロジウム含有成分、および助触媒部分、例えば、ハロゲンおよび/またはハロゲン化合物、望ましくは臭素または元素からなる触媒系の存在において反応させることにより選択的に転換される。

40 上記のように、本発明の目的のために、充填されるような触媒はロジウム、ハロゲン、および所望ならば他の部分を含有するロジウム化合物である。この触媒は本質的に、活性成分として、

RhCl_3 , RhBr_3 , $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Br}_2$,
 $\text{Rh}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2(\text{CO})\text{Cl}$,
 $\text{Rh}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2(\text{CO})\text{Cl}(\text{CH}_3\text{I})$, 等のよ
 うなロジウム成分を包含する；しかしながら、こ
 の触媒は二つの明確な成分、すなわち、活性触媒
 部分、例えば、第一成分としての前記ロジウム化
 合物、および接触的に活性であるかまたはないが、
 アルコール中の炭素-炭素の結合の分裂を容易に※

※ することによるような各種の方法でこの反応を補
 助する第二成分としての助触媒部分、からなつて
 いる。

活性触媒部分すなわち第一成分は簡単なロジウ
 ム塩、オルガノロジウム化合物、およびロジウム
 の配位化合物のようなロジウム含有化合物であり、
 これらの特定の試料は適当な化合物の次の部分的
 表から取られる；

RhCl_2	$[(n-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Rh}(\text{CO})_2\text{X}_2]$ (式中 $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$)
RhBr_3	$[(n-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{As}]_2[\text{Rh}_2(\text{O})_2\text{Y}_4]$ (式中 $\text{Y} = \text{Br}^-, \text{I}^-$)
RhI_3	$[(n-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{P}][\text{Rh}(\text{CO})\text{I}_4]$
$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Rh}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2(\text{CO})\text{Br}$
$\text{RhBr}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Rh}[(n-\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}]_2(\text{CO})\text{Br}$
$\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$	$\text{Rh}[(n-\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}]_2(\text{CO})\text{I}$
$\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Br}_2$	$\text{RhBr}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3$
$\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{I}_2$	$\text{RhI}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3$
$\text{Rh}_2(\text{CO})_3$	$\text{RhCl}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3$
$\text{Rh}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2(\text{CO})\text{I}$	$\text{RhCl}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{H}_2$
$\text{Rh}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2(\text{CO})\text{Cl}$	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{Rh}(\text{CO})\text{H}$
$\text{RhCl}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2(\text{CH}_3\text{I})_2$	$[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$
$\text{Rh}(\text{SnCl}_3)[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3$	$\text{K}_4\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{SnCl}_4)_4$
$\text{RhCl}(\text{Co})[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}]_2$	$\text{K}_4\text{Rh}_2\text{Br}_2(\text{SnBr}_4)_4$
$\text{RhI}(\text{CO})[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}]_2$	$\text{K}_4\text{Rh}_2\text{I}_2(\text{SnI}_4)_4$

しかしながら、本発明の活性触媒部分すなわち
 主要成分は望ましくはロジウム、一酸化炭素、お
 よび塩化物、臭化物および沃化物のようなハライド、
 および適当なアミン、オルガノホスフィン、
 オルガノアルシン、および/またはオルガノ
 スチビンリガンドおよび、所望ならば、他のリガ
 ンド例えば、中央の金属原子、ロジウムの配位数
 および酸化値を満足させ、かくして
 $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Br}_2$, $\text{Rh}[(\text{フェニル})_3\text{P}]_2(\text{CO})\text{Cl}$,
 または $(\text{フェニル})_3\text{RhI}_3$, 等のようなロジウム
 の配位化合物または錯体を形成するため必要な、
 相応する塩化物、臭化物または沃化物のような塩
 化物、沃化物および臭化物およびトリハロ錫酸塩
 のようなハライド、の配位化合物である。この明
 細書において用いられる術語配位化合物または配
 位錯体は独立して存在しうる一つまたは一つより
 多い電気的に豊富な分子または原子と、それぞれ
 また独立して存在しうる一つまたは一つより多い

電気的に貧弱な分子または原子との化合により形
 成される化合物または錯体を意味する。本発明の
 ロジウム配位化合物または他の触媒の部分を含む
 適当なオルガノ窒素、オルガノリン、オル
 ガノ砒素、およびオルガノアンチモニーのリ
 ガンドは、窒素、砒素、リン、およびアンチモ
 ニーの原子が三価でありかつ、それぞれアミン、ホ
 スフィン、アルシル、およびスチビンとして本明
 細書において述べられている第三級オルガノ窒素、
 オルガノリン、オルガノ砒素、およびオルガ
 ノアンチモニーの化合物からなるリガンドであ
 る。本発明の触媒中に用いられる三価の窒素、リ
 ン、砒素、およびアンチモニー原子を含有する適
 当なリガンドの群の中で、各窒素、リン、砒素お
 よびアンチモニー原子は一つの用いられるまたは
 参加しない一つの電子を有する。前記電子的構成
 を有する、三価の窒素、リン、砒素、およびアン
 チモニー原子の有機誘導体は、したがって本発明

7

のロジウム含有触媒のための適当なリガンドである。任意の大きさおよび組成の有機基が窒素、リン、砒素、およびアンチモニー原子に結合され、かつこれらの基はアルキルおよびアリール基からなる群から選ばれる。しかしながら、望ましいアミン、ホスフィン、アルシンおよびスチビンリガンドは有機部分として、少くとも1個、かつ望ましくは1乃至3個のアリールおよび/またはアリロキシ基からなるリガンドである。例えば、望ましいリガンドは次の構造式および試料により例証される：

MR_3 { 式中 $M = N, P, As, Sb$ 、および $R =$ フェニル

(C_6H_5-)、フェノキシ(C_6H_5O-)、

トリル($CH_3(C_6H_5)-$)、 n -ブチル

($n-C_4H_9-$)、である }

例えば、 $N(n-C_4H_9)_3$ 、 $P(C_6H_5)_3$ 、

$P(C_6H_5O)_3$ 、 $As(C_6H_5)_3$ 、 $Sb(C_6H_5)_3$ 、

$P(CH_3(C_6H_5))_3$

ロジウムおよび有機リン、砒素、およびアンチモニー誘導体と結合しているリガンドの望ましい基は1乃至18個の炭素原子のアルキル基、6乃至18個の炭素原子を有するアリール基、と塩素、臭素および酸素からなる群から選ばれたハロゲン基とを有する。望ましい触媒は、一酸化炭素および塩素、臭素および酸素からなる群から選ばれた少くとも一つのハロゲンリガンド、および1乃至18個の炭素原子のアルキル基または6乃至18個の炭素原子を有するアリール基を有するリン、砒素、およびアンチモニー誘導体からなる群から選ばれた少くとも二つのリガンドを、リガンドとして有するロジウム原子からなっている。

$Rh(CO)(P(C_6H_5)_3)_2Cl$ のようなロジウムカルボニルホスフィンクロライド化合物の特別の利点は、本発明の触媒系の第一成分として用いられる時の良好な安定性である。これらの化合物は真空中における高温度において安定である。コバルトカルボニルのような従来の技術において述べられたあるカルボニル触媒系は、しばしば生成物単離、触媒回収、および再循環処理のため必要な条件下で実質的分解をうけ、したがって本発明の方法のために適当でない。

この触媒系の助触媒部分すなわち第二成分はハロゲンおよび/または水素ハライド、アルキルまたはアリールハライド、金属ハライド、アンモ

8

ニウム、フオスフォニウム、アルソニウム、スチボニウムのハライド等のようなハロゲン化合物を包含し、かつ触媒系中の活性触媒部分すなわち第一成分中に既に存在する任意のハロゲン成分と同一かまたは異なっている。ハロゲンまたはハライド化合物は触媒の助触媒部分のために適当であるが、酸素および臭素を含有する化合物が望ましい。したがって本発明の触媒系の第二部分を包含する適当な助触媒は望ましいハロゲンおよび/またはハロゲン含有化合物の次の表から選ばれる：

RX_n (n は1乃至3である)。(式中 $R =$ アルキル、アルキレンまたはアリール基、かつ $X = Cl, Br$ または I)

例えば、 OH_3I 、 C_6H_5Br 、 CH_3CH_2I 等、

$15 X_2$ または X_3^- 、(式中 $X = Cl, Br$ または I)

例えば、 Br_2 、 I_2 、 I_3^- 等、

HX 、(式中 $X = Cl, Br$ 、または I)

例えば、 HBr 、 HI

RCX 、

\parallel

O

(式中 $R =$ 任意のアルキルまたはアリール基、かつ $X = Cl, Br$ または I)

例えば、

CH_3Cl 等

\parallel

O

$30 R_4MX, R_4MX_3$ 、または R_3MX_2 、(式中 $R =$ 水素または任意のアルキルまたはアリール基、

$M = N, P, As$ または Sb 、

$X = Cl, Br$ 、または I)

例えば、 NH_4I 、 PH_4I_3 、 PH_3I_2 、 PH_3Br_2 、

$35 (C_6H_5)_3PI_2$ および/または R, M 、および X の化合物

本発明の活性触媒系の活性触媒すなわち第一成分は反応器充填前に前形成され、またはこれは反応器中の原位置で形成される。例えばこれは簡単なロジウム塩、ロジウムカルボニル、ロジウムカルボニル塩、または一般化炭素および適当なオルガノホスフィン、アルシン、またはスチビンリガンドおよび亦他のリガンド、例えば上記のようなハライドと錯結合しているロジウムかいずれかか

45 らなっている。通常、あらかじめ造られたロジウ

ム化合物が直接に反応器に充填され、かつ所望ならば適当な溶媒中に溶解される。所望ならば、上記ロジウム配位化合物は任意のより簡単なタイプのロジウム塩から造られる。

この触媒の助触媒部分すなわち第二成分は、活性触媒すなわち第一成分とは別に反応器に充填され、またはこれは活性成分、例えば、

$[(C_6H_5)_3P]_2Rh(CO)Cl(CH_3I)$ 中に包含される。この触媒系のロジウム化合物すなわち第一成分は反応器充填前に造られまたは原位置で生成される。次に、第一成分が反応器中におかれかつ適当な溶媒中に溶解された後、触媒の助触媒すなわち第二成分が固体、または本発明の方法において既に用いられた溶媒と相溶性の適当な溶媒中の液体化合物として添加される。しかしながら、触媒の助触媒部分は亦、前形成中かまたは金属複合体の原位置生成中かいずれかに活性触媒すなわち第一成分中に包含される。

例えば、この触媒係を造るために、この触媒系の第一成分、例えば $Rh_2(CO)_4Cl_2$ のようなロジウムカルボニルハライドが沃化メチルのような、触媒系の第二成分すなわち助触媒部分を含有する適当な溶媒中に溶解される。次に、トリフェニルホスフィンのような適当なオルガノホスフィンリガンドが得られた溶液に添加されて、触媒系の第一成分すなわち活性部分と触媒系の第二成分すなわち助触媒部分との両者を包含する触媒、 $[(C_6H_5)_3P]_2Rh(CO)Cl(CH_3I)$ が生成される。同一方法において、沃化メチルは、溶媒中に溶解されている $[(C_6H_5)_3P]_2Rh(CO)Cl$ に添加されて同一触媒系が生成される。しばしば触媒系の第二成分すなわち助触媒部分の濃度、例えば CH_3I の場合において、上記のような化学量論的化合物を形成させるため要求される量の過剰量を用いることが有効かつ望ましい。同一方法で、二つの成分、例えば、ロジウム化合物および沃素または臭素成分は、アルコールと一酸化炭素とを反応させて有機酸を造るための触媒として、三沃化ロジウムまたは三臭化ロジウムで開始することにより単一分子で提供される。本発明の論及は充填されるような触媒成分に基づいている。反応条件、および助触媒と反応体との存在により変性されるような触媒の最終の本質は完全に説明されていない。しかしながら、触媒系の助触媒部分すなわち第二成分の任意の比率が用いられるけれども、

1 : 1乃至2500 : 1の範囲の、接触系の活性部分における、助触媒部分のハロゲンの原子対活性部分のロジウムの原子として示された、助触媒部分対活性部分の比率が、一般的に用いられる。

5 しかしながら、望ましい範囲は、3 : 1乃至300 : 1のハロゲン原子/ロジウム原子である。

用いられる液体反応媒質は触媒系と相溶性の任意の溶媒であり、かつ純粋のアルコール、またはアルコール供給原料および/または所望のカルボン酸および/またはこれら二つの化合物のエステルの混合物を包含する。しかしながら本発明のための望ましい溶媒および液体反応媒質は、所望のカルボン酸自体である。水も亦反応混合物に添加されて反応速度に有効な作用を及ぼす。他の液体相反応媒質は触媒系の製造において用いられるオルガノリカンドのようなものが選ばれる。液体反応媒質および/または溶媒として作用しうるとなりリガンドの試料はトリフェニルホスファイトである。溶媒および/または反応媒質としてのリガンドのこのような選択は触媒安定性を改善し、かつ触媒選択性を維持する傾向があり、これにより液体反応媒質に対する他の化学的化合物を提供する必要性を実質的に排除する。

適当な供給原料はアルコールであるが、このアルコールは次に述べられるような酸またはエステルと共に充填される。望ましいアルコールは所望のカルボン酸生成物より少ない一つの原子を有する。これらの供給原料は亦、所望のアルコール供給原料のハライド、エステル、およびエーテル誘導体を包含する。

本発明のカルボニル化反応のために用いられる望ましい供給原料の試料は、メタノール、エタノール、プロパノールおよびイソプロパノールを包含する1乃至20個の炭素原子を有する脂肪族アルコール、および6乃至20個の炭素原子を有する芳香族アルコールの群、ブタノール、ペンタノール、フェノールおよびヘキサノール、かつ亦異性体を包含するデカノール、ドデカノール、ヘキサデカノール、ノナデカノールのような高級アルコールを包含する。

多価アルコールも亦多塩基酸の製造のための出発物質として用いられる。例えば、オルトフタル酸を造るためのカテコール、または本発明の触媒と、ここに述べられる条件下で一酸化炭素との反応にかけられる時、アジピン酸を造る1・4-ブ

11

タンジオールが用いられる。しかしながら、 n -アルコールは望ましい供給原料である。例えば、もし酢酸が望ましい生成物であるならば、供給原料はメチルアルコール；ジメチルエーテル、酢酸メチルのようなこの誘導体、および／またはこれらの混合物からなっている。

本発明に従つて、カルボニル化反応はアルコール（これは、炭素数および操作条件に依存して蒸気中かまたは液体相かいずれかであつてよい）とガス状一酸化炭素とを、イオドカルボニルビストリフェニルホスフィンロジウム(I)のような触媒系を含有する液体相中で、任意に付加的トリフェニルホスフィンおよび沃化メチルのようなハロゲン含有助触媒の存在において、カルボニル化生成物を形成させるためここに述べられたような適当な温度と圧力との条件下で、緊密に接触させることにより実施される。選ばれる特別の条件は、アルコールが蒸気または液体として充填される時同一である。したがつて温度は50℃乃至300℃の範囲であり、しかも望ましい範囲は100℃乃至240℃である。1 psig 乃至15000 psig の単位の一酸化炭素の分圧が用いられる、しかしながら、5 psig 乃至3000 psig の一酸化炭素の分圧が一般的に望ましくかつより望ましい範囲は10 psig 乃至1000 psig である。より高い圧力が所望ならば適当な条件下で用いられる。

二者択一的にカルボン酸は、所望ならば不活性支持物の上に分散された、上記のロジウム含有触媒系の上の蒸気相中でアルコールと一酸化炭素との反応により造られる。このような触媒系は従来の固定床接触用反応器として操作される。例えばメチルアルコール、沃化メチルおよび一酸化炭素は、例えば、上記のような、上げられた温度と圧力とで維持された固定床反応器中の、アランダム、活性炭素、白土、アルミナ、シリカーアルミナ、およびセラミックス、等のような不活性支持用物質の上に分散された $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}_2$ からなる触媒系の上に通されて、高収量で酢酸が得られる。しかしながら、溶解され、または分散された活性触媒成分および助触媒成分を用いる液体反応媒質の使用が、本発明の方法において望ましい。

選択的なカルボン酸への代表的カルボニル化反応はアルコール基（モルベース）につき一酸化炭素の少くとも1モルを要求する。しかしながら前

12

記化学量論的より過剰の一酸化炭素が存在する。水素、二酸化炭素、メタン、窒素、貴ガス類、水、および1乃至4個の炭素原子を有するパラフィン系炭化水素のような不活性化炭化水素を含有する一酸化炭素流が、所望ならば、例えば入手する工場ガス流がそのまま、用いられる；しかしながら、このような場合において、全反応器圧力は所望の一酸化炭素分圧を達成させるために増加させなければならない。供給ガス混合物中の一酸化炭素の濃度は1容量%乃至99.9容量%であり、望ましい範囲は10容量%乃至99.9容量%である。

反応速度は触媒濃度および温度に依存する。

10^{-6} モル/ ℓ 乃至 10^{-1} モル/ ℓ の、液体相中の触媒系のロジウム化合物または第一成分の濃度が通常用いられ、しかも望ましい範囲は 10^{-4} モル/ ℓ 乃至 10^{-2} モル/ ℓ である。1モル/ ℓ の程度のより高い濃度も、所望ならば、用いられる。より高い温度も亦より早い反応速度を与える。

化学量論的配位化合物を形成させるため要求される上記のオルガノホスフィン、オルガノアルシン、またはオルガノスチビンのような過剰のリガンドの濃度は、もし過剰量が所望ならば、触媒溶液の 10^{-6} モル/ ℓ 乃至10モル/ ℓ の範囲に変わりうる。しかしながら、過剰のリガンドの望ましい濃度範囲は 10^{-4} モル/ ℓ 乃至1モル/ ℓ である。

触媒系の第二成分すなわち助触媒部分の濃度はハロゲン原子に基いて 10^{-6} モル/ ℓ 乃至18モル/ ℓ の広い濃度範囲に亘つて広く変わりうる。しかしながら、本発明の方法において、助触媒の望ましい濃度範囲は触媒溶液の 10^{-4} モル/ ℓ 乃至2モル/ ℓ である。

活性ロジウム触媒成分は触媒溶液として望ましくは供給される。この溶液は亦溶液または反応媒質として作用する液体反応体、生成物およびこれらの混合物を含有しうる。本発明のカルボニル化方法において得られる生成物の本質はこのような触媒溶液のための溶媒として、各種の割合のアルコール、エステルおよび酸の使用により調節されることが発見された。 n 炭素原子を有するアルコール（ n は1乃至20整数である）アルコールを反応させる時、用いられる溶媒の望ましい群は次に論及される。溶媒のこの望ましい群は n 炭素原

13

子を有する前記アルコール、 $n+1$ 個の炭素原子を有する酸、この酸とこのアルコールとのエステル、このアルコールのジエーテル、このアルコールのハライド、およびこれらの混合物からなっている。溶媒の尚より望ましい群は前記アルコール酸、および前記酸と前記アルコールとのエステルからなっている。

前記アルコール対前記エステルのモル比の望ましい範囲は、液体反応媒質としてこれら二つの成分を用いる時、0.001乃至10000である。しかしながらこれらの範囲内で、特別の生成物分布の形成に導くアルコール対エステルの比率の副範囲がある。

かくして、2より少い、望ましくは0.001乃至2のアルコール対エステルの比率におけるアルコール-エステル供給量（かつ供給物として純粋のエステルを包含する）の使用は、高割合の酸、例えば、実質的に100%の有機酸に達する割合の生成物を造る。選択的に、10より大きい、望ましくは、10乃至10000のアルコール対エステルの比率（純粋のアルコール供給物を包含する）の使用により、エステルの非常に高い割合、例えば実質的に100%のエステルに達する割合を有する生成物が得られる。

10乃至10000のこのアルコール/エステル供給比率内で、本発明の二つの選択的具体例がある。このような第一の具体例において、この生成物は実質的に、約90モル%までのアルコール転換レベルにおいて100%のエステルからなっている。第二のこのような具体例はメタノール転換レベルが約90モル%を超過する時存在する；かくしてこの場合における生成物は実質的に酸である。

同一方法で、2乃至10の範囲における、供給物中のアルコール対エステルの比率は生成物中の酸とエステルの相対割合を調節させる。

上記場合は次に要約される；

アルコール エステル	比率	主要生成物
0.001乃至2		酸
2乃至10		混合された酸 とエステル
10乃至10000		
(a) 約9.0%までの アルコール転換		エステル

14

(b) 約90%以上の
アルコール転換 酸

$n+1$ 個の炭素原子の所望の酸は反応混合物中に、例えば、溶媒として存在しうる。この酸は容易にエステル化され、かつ上記で教示された生成物分布の調節が適用され、しかもエステル対アルコールの比率が調節用要素である。

高エステル製造のための望ましい比率範囲は10乃至10000のアルコール/エステル供給比率である。高酸製造のための望ましい比率範囲は0.001乃至2のアルコール/エステル供給比率である。

所望の生成物として酸例えば酢酸の高割合の製造のための上記具体例の実施において、反応器に対する充填物は比較的低い割合のアルコールを包含する。かくして酢酸の製造において、比率は酢酸メチルのモルにつきメタノールの2モルより多くない。したがって精製系は蒸溜により酢酸生成物を回収するために蒸溜装置を用い、一方において、主として沃化メチル助触媒、未反応メタノール、および酢酸メチルからなる残りのより低い沸点の成分は再循環される。

酢酸より高い沸点を有する溶媒としての他の化合物（次に論及される）の不在において、ロジウム触媒系（助触媒として他の無機ハライド化合物を包含する）を含有する酢酸生成物の一部分は反応器に再循環されて反応帯にこの触媒系が戻される。

所望生成物としてエステル例えば、酢酸メチルの高割合の製造のための上記第二の具体例の実施において、反応器に対する充填物は比較的高い割合のアルコール、例えば酢酸メチルのモルにつき、10モルより大きい割合のアルコールを包含する。したがって、精製系は蒸溜により酢酸メチルを回収するための蒸溜設備を用い、一方において、主としてロジウム含有分、沃化メチル（または他のハライド助触媒）メタノールおよび酢酸からなる残りの成分は再循環される。酢酸メチルはここに述べられたように、例えば蒸気と接触させることにより加水分解され、かくして再循環されるメチルアルコールの回収と共に、酢酸が単離される。しかしながら、このエステル生成物はしばしば、それ自体、例えば化学処理における溶媒としてまたは被覆用組成物の組成のために用いられる。エステルが供給原料中に存在する時、これは、

15

通常当モル量の水と共に充填されるが、より多いまたはより少ない水が用いられる。上記比率におけるエステルに関しては、モル量の水が存在するエステルのモル数と平衡して存在するベースに基いている。

水は一般的に反応速度に有効作用を及ぼすことが発見された。しかしながら、上記のような、既にエステルと共に存在する当モル量以上の供給量、例えばこのような当モル量の50%乃至300%の過剰量を有する添加水は、カルボン酸の製造を促進させる。一方において、より少ない量の水、例えば、上記当モル割合の50%乃至100%の水はエステルの製造を促進する。

本質的に、(1)反応体のアルコール—生成物酸媒質、(2)ロジウム化合物、および(3)ハロゲン助触媒からなる上記触媒溶液はさらに、他の成分としての高沸点の不活性溶媒の添加により変性される。このような不活性溶媒は生成物の酸およびエステルより25℃高い(S.T.P.)沸点を持たなければならない。この部類内の不活性溶媒は10乃至30個の炭素原子のパラフィン系炭化水素、12乃至40個の炭素原子の芳香族炭化水素、3乃至20個の炭素原子の有機酸、およびカルボニルをうけているアルコール供給原料と結合している前記酸からなるエステル、および亦アルコキシ基がカルボニル化をうけているアルコール供給原料と同数の炭素原子を有するオルトリンおよびオルトシリコンアルコキシエステル、およびすべて前記溶媒の塩素、臭素、および沃素含有誘導体を包含する。次の表はこのような溶媒を例証する；ドデカン、ヘキサデカン、ナフタレン、ピフェニル、プロピオン酸、オクタノン酸、フタル酸、安息香酸、ジオクチルフタレート、ジメチルフタレート、エチルベンゾエート、ジデシルフタレート、ジメチルアジベート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、ジブチルフエニルホスフェート、テトラメチルオルトシリケート、テトラブチルオルトシリケート、クロロナフタリン、塩素化ピフェニル等。

述べられたような不活性溶媒は、カルボニル化反応混合物中に存在する実際の化合物に関している。したがって、変性誘導体は最初に充填される。例えば、1個、2個または2個より多い炭素原子で、前記範囲より多いかまたは少ない炭素原子数を有するエステルが充填される。供給原料アルコ

16

ールの存在における反応条件下で、このようなエステルはエステル交換をうけて上記の範囲内にある平衡種となる。

本発明の方法の他の具体例は、活性ロジウム触媒成分および助触媒と共に、比較的高割合のアルコールと共に、上記のようなジメチルフタレートのような高沸点の不活性溶媒を用いる。ガス—散布反応器系と共に用いるため特に適当なこの具体例において、供給物はガス形で導入される一酸化炭素と共にメチルアルコールのような液体である。生成物流は次に、主要成分として酢酸メチルを含有する蒸気として除去される。本発明のこの具体例において、液体は取り除かれない。そのため、触媒の取り扱いも排除し、かつしたがって触媒の損失を最低にするため明らかな利点がある。反応器から出る蒸気流は次に濃縮され；これは蒸溜により液体濃縮物から回収される酢酸メチルと、再循環される小割合の酢酸とを含有する。この酢酸メチルは水または蒸気で加水分解されて主要生成物として酢酸が造られ、一方エステルの加水分解から得られたメタノールは再循環される。

本発明の他の具体例は、小割合、例えば、0.1乃至10容量%の一酸化炭素を含有する水流の精製のためのここに述べられたようなカルボニル化反応の使用に基づいている。工場において入手される時のこのようなガス流は、しばしば純粋の水素の源として望ましいが、しかし一酸化炭素を除くことは非常に困難である。ロジウム触媒の使用に基づくこの方法はこの精製に容易に利用される。何故なればこのようなガス混合物中の一酸化炭素はアルコール、例えば、ブチルアルコールとの反応を容易にうけてペンタン酸を造るからである。反応の完全性のために水素が未反応であり、かつ水素ガスの純粋流として容易に分離される間に、一酸化炭素はガス混合物から完全に除去される。ロジウム触媒を用いる本発明のこの具体例はコバルト化合物のような従来のカルボニル化触媒より大きい改善を示している。コバルト化合物により接触されて水素は亦酸およびエステル生成物と反応するから、コバルト化合物は水素の存在を許容しえない。したがってコバルト触媒を用いる時、異なつた、高級酸、アルコール、およびアルデヒドの製造と共に生成物の大きい再分布が生ずる。

本発明のロジウム触媒はカルボニル化反応、例

えばカルボン酸をうるためのアルコールと一酸化炭素との反応のための非常に高い程度の特性を特徴としている。高収量でカルボン酸をうるための各種の比肩する反応についてのこのような調節は驚くべきことである。何故ならば、他の金属触媒はこの反応のためにこのような特性を示さないからである。鉄、コバルトおよびニッケルのような鉄族金属は、この鉄族金属が同時に非常に高い程度に水素添加反応を接触させることにおいて、このロジウム触媒と相違している。したがって得られる生成物は次の高級アルコールおよび出発アルコールより2個多い炭素原子を有するアルデヒドおよびカルボン酸を包含する。さらに、鉄族触媒、特にコバルトは安定であるためにはるかに高い一酸化炭素の分圧を必要とする。おだやかな圧力、例えば175℃の温度において、約2000 psig より低い一酸化炭素の分圧が用いられる時、コバルト触媒は板状に析出または反応器の壁に渡金しかつ触媒として失われる遊離の金属に分解することが発見される。

コバルト触媒とこのロジウム触媒とその他の相違は、コバルトにより接触される水-ガス転移反応の結果として得られる二酸化炭素とメタンとを包含する望ましくないガス状副生成物の排除にある。さらに、相当量の望ましくない副生成物、ジメチルエーテルも亦次の比較例1および2において示されるように、コバルト触媒系の存在において形成される。このエーテル化合物は用いられる反応条件において非常に高い分圧を達成し、かつカルボン酸を形成させる反応のための一酸化炭素の必要な分圧を維持するために高分圧反応系、例えば175℃の反応温度において、750 psig の一酸化炭素の分圧のために2000 psig の全圧の使用を必要とする。

本発明の方法のより良い理解のために、この方法の特定の具体例が次に示されている。これらの実施例および例証は本発明の範囲を限定するために決して構成されていない。

本明細書の部分を形成する図面は亦本発明のある具体例を例証する。この図面は一酸化炭素が反応器3中に系統1を通じて導入されかつ反応器中の液体溶液中に散布される方法を例証する。ガス流は亦一酸化炭素に加えて、水素、窒素、メタン、等のような、反応に対し不活性である成分を含有する。2000ガロンの液体溶液を含有する反応

器は、例えば、クロロカルボニルビストリフェニルホスフィンロジウム(I)の 5×10^{-2} モル/ℓ、および沃化物、例えば沃化メチルとしての0.6モル/ℓ沃化物の濃度を有する。この液体反応媒質5を通ずる、通常ガス速度は85ポンド/分の一酸化炭素である。この反応器は200℃と500 psig 圧力とで操作する。反応器に対する液体供給物は系統2を通じて導入される。この供給物は流出流ガスを洗滌するために用いられるメタノール供給流(系統23)触媒再循環流(系統42)、主として酢酸メチル、未反応メタノール、および沃化メチルを含有する再循環流(系統45)、および反応器中の触媒および沃化物の濃度を維持するための補充流(系統43)からなっている。15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000

19

酢酸および他の高沸点化合物は円筒30から系統32として除去されかつ蒸溜またはフラッシュ円筒40に入る。この円筒中で、水を含有する酢酸は、触媒から主としてなる他の高沸点成分から分離される。酢酸生成物は系統41として取り除かれ、かつ水を除去するためにさらに精製される。高沸点成分は系統42を通じて出てかつポンプ44により反応器の圧力にもたらされる。もし高沸点溶媒のような酢酸より高い沸点の成分が存在しないならば、若干の酢酸は系統42を通じて再循環されて反応器に触媒が戻される。少量の液体排出流は系統46として取り除かれて高沸点化合物の形成が防止される。系統46からの不純物の除去後回収された触媒は補充流(系統43)に添加される。

本発明の方法はバッチ式としてまたは連続方法として操作される。バッチ操作において、反応体は液体触媒溶液中に充填され、これは次に所望の温度と圧力とにかけられ、ついでこの生成物は反応混合物から分離される。上記の連続方法において、触媒は液体状に維持され、しかも反応体は、所望の温度と圧力とにおいて触媒を含有する反応帯に連続的に供給される。この生成物は、蒸気状においてか、または上記のように、未反応供給物、平衡成分、および所望の生成物を亦含有する触媒の一部分を取り除くことによるかいずれかで連続的に取り除かれ、これは次に触媒溶液から分離されて、触媒溶液、未反応供給物かつ亦平衡成分が再循環される。

本発明の方法において用いられる反応体は本質的に直鎖および分枝鎖の成分の両者を包含する、アリアルおよびアルキルアルコール；およびエーテル、エステル、および1乃至20個の炭素原子を有する有機ハライドのようなアルコール誘導体である。第二の本質的成分は一酸化炭素である。しかしながら、一酸化炭素は従来の技術の方法により要求されたような高純度の流れである必要はない。実は一酸化炭素は1容量%乃至99.9容量%の一酸化炭素を含有する低濃度混合物であつてよく、しかもガス混合物の残分は窒素、水素、一酸化炭素、貴ガス類、水および1乃至4個の炭素原子を有するパラフィン系炭化水素からなる群から選ばれたガスからなっている。一酸化炭素の望ましい範囲は30容量%乃至70容量%の上記ガスを有する一酸化炭素である。

20

実施例 1

バッチ式反応器が次の成分で充填される；

式 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を有するロジウム化合物の 0.396 g、沃化メチル、 CH_3I からなる助触媒の 28.8 g、溶媒としての酢酸の 196.9 g および係給原料としてのメタノールの 79 g。

この反応器は175℃の温度において、約800 psig の一酸化炭素の分圧に相当する、1000 psig の全圧に一酸化炭素で加圧される。この反応は一定圧力で実施されて、生成物の次の分布を含有する溶液が造られる；

89.0 重量%	酢 酸
3.6 重量%	沃化メチル
8.4 重量%	(触媒、等)

所望の酢酸生成物の形成に対する選択性はメタノールの実質的100%転換において95%より大きい。アルデヒド、ジメチルエーテル、高沸点カルボン酸、メタン、または二酸化炭素のような副生成物の実質的量は形成されない。メタノールの50%を酢酸に転換させるために必要な時間は335分である。本実施例および他の実施例は、反応の機構の研究を実施するために低率で実施される。しかしながら、工業的単位の率にこの率が増加される時、高選択性および転換が亦得られる。

この実験が触媒として塩化ロジウムの代りに塩化コバルトの当モル量で実施される時、所望の酢酸生成物の選択性および収量は非常に減少される。このコバルト触媒が亦、アルデヒドおよび同数の炭素原子のアルコールに所望のカルボン酸生成物を水素添加させるような水素添加反応を起させることにおいてこのコバルト触媒はロジウム触媒と相違していることが発見された。したがって、コバルト触媒の使用により、エタノール、アセトアルデヒド、および次に多い炭素数のカルボン酸、例えばプロピオン酸を包含する各種の望ましくない副生成物が実質的に製造される。コバルト触媒とこのロジウム触媒とその他の相違はコバルトにより接触される。水-ガス転移反応の結果として得られる二酸化炭素、およびメタンを包含する望ましくないガス状副生成物の排除にある。さらに、望ましくない副生成物、ジメチルエーテルの相当量が亦次の比較例1および2において示されるように、コバルト触媒系の存在において形成される。

このエーテル化合物は用いられる反応条件におい

21

て非常に高い分圧を達成し、カルボン酸を形成させる反応のための一酸化炭素の必要な分圧を維持するために高全圧反応系の使用を必要とする。例えば、175℃の反応温度において750 psigの一酸化炭素の分圧のために2000 psigの全

圧が必要とされる。
コバルト触媒と比較されるロジウム触媒の尚他の相違は、より低い一酸化炭素の分圧が金属鍍金を起すことなく用いられることである。かくして金属鍍金またはコバルト析出は比較例2において、102100 psigの一酸化炭素の分圧で生じ、しかもより低い温度において鍍金は増加する。これとは対照的に、実施例19におけるようなロジウム触媒は150 psigの一酸化炭素の分圧においても析出しない。

実施例 2

バッチ式反応器が次の成分で充填される；
式 $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$ を有するロジウム錯体（配位化合物）の1.037 g、沃化メチル、 CH_2I （約140：1の助触媒ハロゲン対ロジウム原子の比率）からなる助触媒の28.8 g、溶媒としての酢酸の196.9 g、および供給原料としてのメタノールの79 g。

この反応器は、175℃の反応温度において、約800 psigの一酸化炭素の分圧に相当する、1000 psigの全圧に一酸化炭素で加圧される。この反応は一定の圧力で実施されて次の分布の生成物を含有する溶液が得られる。

96.83重量%	酢 酸
1.29重量%	沃化メチル
1.88重量%	（触媒、等）

所望のカルボン酸生成物の形成に対する選択性はメタノールの実質的100%転換において95%より大きい。アルデヒド、ジメチルエーテル、高沸点カルボン酸、メタン、または二酸化炭素のような副生成物の実質量は形成されない。メタノールの50%を酢酸に転換させるために必要な時間は55分である。

この実施例は、実施例1と比較されるような簡単なロジウム塩の代りに触媒としてロジウム錯体の使用の作用を示している。

実施例 3

この実施例は溶媒としての供給原料の存在において反応を実施する能力を示す。

22

バッチ式反応器が次の成分で充填される：

式 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を有するロジウム化合物の0.396 gと CH_3I からなる助触媒の57.5 gおよびメタノール供給原料の217 g。この反応器は、175℃の反応温度において、1000 psig（約700 psigの一酸化炭素の分圧）に一酸化炭素で加圧される。この反応は一定の圧力で実施されて次の分布の生成物を含有する溶液が造られる：

81.9重量%	酢 酸
3.2重量%	沃化メチル
14.2重量%	（触媒、等）

カルボン酸生成物の形成に対する選択性は実質15的100%のメタノール転換において95%より大きい。アルデヒド、ジメチルエーテル、高沸点カルボン酸、メタン、二酸化炭素、等のような望ましくない副生成物はガスクロマトグラフィーにより確認されない。メタノールの50%を酢酸に転換させるため要求される時間は270分である。

この実施例は約280：1の助触媒比率（ロジウムの原子についての助触媒ハロゲンの原子）を用いる。しかしながら、200：1のようなより低い比率、および10：1のような尚より低い比率の使用により同一の結果の与えられることが発見される。

実施例 4

この実施例は不活性溶媒の使用を示す。バッチ式反応器が次の成分で充填される； CH_3I からなる助触媒の57.5 gと共に、式 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を有するロジウム化合物の0.396 g、溶媒としてのベンゼンの154 g、およびメタノール供給原料の75 g。この反応器は175℃の反応温度において1000 psigの全圧（一酸化炭素の750 psigの分圧）に一酸化炭素で加圧される。この反応は一定の圧力で実施されて溶媒のないベースで、次の分布の生成物を含有する溶液が得られる：

62.9重量%	酢 酸
5.0重量%	酢酸メチル
32.1重量%	沃化メチル

カルボン酸生成物の形成に対する選択性は、実質的100%メタノール転換において90%より45大きい。この反応において造られる酢酸メチルは

23

各種の反応体および生成物と平衡状態にあり、かつ接触反応系に対して悪作用を及ぼさない。連続的操作において、酢酸メチルは平衡濃度を達成し、そのため、生成物の分離工程中に除去される酢酸メチルは、この反応器系に再循環される。したがって、アルデヒド、高級アルコール、ジメチルエーテル、高沸点カルボン酸のような望ましくない副生成物の存在および形成により収量または選択性の損失は生じない。メタンまたは二酸化炭素はガスクロマトグラフィーにより確認されない。メタノールの50%を酢酸に転換させるために必要な時間は約300分である。この実施例において、供給原料中のアルコール対エステルの比率は、不活性溶媒としてベンゼンの存在においても約

10000（これは実質的純粋のメタノール供給原料に相当する）である。亦メタノール供給原料の転換レベルは、90%より大きい。上記規準により説明されたように、この反応の生成物は実質的に完全に酢酸である。

実施例 5

この実施例はこの反応がアセトアルデヒド、エタノールのような望ましくない生成物の形成なしでまたは触媒の分解なしで、水素の存在において実施されたことを示す。この実施例は実施例10と同一であるが、但し、反応が2000 psig の全圧（一酸化炭素の1100 psig の分圧）で合成ガス混合物に相当する、62容量%の一酸化炭素と38容量%の水素との雰囲気中で実施される。酢酸生成物の形成に対する選択性は実質的100%のメタノール転換において95%より大きい。アルデヒド、ジメチルエーテル、エタノール、高沸点カルボン酸、メタン、二酸化炭素、等のような還元物質または他の副生成物はガスクロマトグラフィーにより確認されず、かくしてコバルトにより接触される水素添加の結果として、このような副生成物を造るコバルト触媒と相違している。メタノールの50%を酢酸に転換させるために必要な時間は8.3分である。

工業的単位から得られるような、他の合成ガス混合物、例えば66容量%の水素と33容量%の一酸化炭素との混合物で同一の結果が得られる。このような供給ガス混合物中に存在する各種の不純物、例えば、窒素、水素、二酸化炭素および1乃至4個の炭素原子のパラフィン系炭化水素はこの反応を逆に作用しない。

24

比較例 1

この比較例はコバルトカルボニルがロジウム化合物のこの系よりはるかに有効でない触媒系であることを示す。バッチ式反応器が次の成分で充填される；コバルトカルボニルの2.58 g、 CH_3I からなる助触媒の28.8 g、溶媒としてのベンゼンの165 g、およびメタノール供給原料の79 g。この反応器は175℃の反応温度において、1000 psig の全圧（750 psig の一酸化炭素の分圧）に一酸化炭素で最初に加圧される。この反応は一定圧力で実施される。50モル%より多いメタノール供給原料がジメチルエーテルに転換される。水と少量の酢酸メチルとが亦造られる。酢酸は造られない。

比較例 2

この比較例はコバルト塩が、一酸化炭素のより高い圧力とより高い温度とが用いられる時でも、メタノールからの酢酸の製造のために比較的貧弱な触媒であることを示している。バッチ式反応器が次の成分で充填される； $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の1.57 gと助触媒としての沃素の3.81 g、およびメタノール供給原料の237 g。この反応器は195℃の反応温度において2500 psig の全圧（2000 psig の一酸化炭素の分圧）に一酸化炭素で最初に加圧される。コバルト金属へのコバルト触媒の急速分解が（析出）生ずる。この反応混合物の分析は60モル%より多いメタノール供給原料がジメチルエーテルに転換される。相当量の水が亦造られ、かつ5モル%より少ないメタノール供給原料が酢酸メチルと酢酸とに転換される。

実施例 6

この実施例は反応速度または生成物分布に対し、いかなる悪化作用もなしで生成物を反応のための溶媒として用いる能力を示す。

バッチ式反応器が次の成分で充填される；式 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ を有するロジウム化合物の1.037 g、付加的トリフェニルホスフィン1.96 g、沃化メチルからなる助触媒の28.8 g、溶媒としての酢酸の196.9 g、およびメタノール供給原料の79 g。この反応器は175℃の反応温度において1000 psig の全圧（一酸化炭素の約800 psig の分圧）に一酸化炭素で加圧される。この反応は一定圧力で実施されて、ガスクロマトグラフィーにより決定され

25

た次の成分の分布を含有する溶液が得られる。

8 8.5 重量%	酢 酸
1.5 重量%	CH_3I
1 0.0 重量%	(触媒、等)

メタノールまたは酢酸メチルは確認されない。カルボン酸生成物の形成に対する選択性は実質的 100%メタノール転換において95%より大きい。アルデヒド、ジメチルエーテル、高沸点カルボン酸、メタン、二酸化炭素、等のような望ましくない副生成物はガスクロマトグラフィーにより確認されない。メタノールの50%を酢酸に転換させるに必要な時間は150分である。

実施例 7

この実施例および次の実施例、実施例8は反応 15 におよぼす一酸化炭素の分圧の作用を示す。

この実施例は実施例6と同一であるが、但し反応器は175℃の反応温度において2000 20 psig の全圧(約1800 psig の一酸化炭素の分圧)に一酸化炭素で加圧される。メタノールの50%を酢酸に転換させるための時間は190分である。ガスクロマトグラフィーにより決定されて得られた反応溶液の組成は次に示されている。

9 0.4 重量%	酢 酸
9.6 重量%	(触媒、等)

少量の沃化メチルだけが確認されかつメタノールまたは酢酸メチルは確認されない。亦アルデヒド、ジメチルエーテル、高沸点カルボン酸、メタン、二酸化炭素、等のような望ましくない副生成 30 物は確認されない。

実施例 8

バッチ式反応器が次の成分で充填される：式 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{RhCOCl}$ を有するロジウム化合物の1.04g、リガンドとしての付加的トリ 35 フエニルホスフィンの1.23g、沃化メチルからなる助触媒の28.8g、溶媒としての酢酸の196.9gおよびメタノール供給原料の76g。この反応器は175℃の反応温度において、500 psig の全圧(約300 psig の一酸化炭素 40 の分圧)に一酸化炭素で加圧される。この反応は一定の圧力で実施されて、ガスクロマトグラフィーにより決定された、成分の次の分布を含有する溶液が得られる。

26

9 0.0 重量%	酸
3.9 重量%	沃化メチル
6.1 重量%	(触媒、等)

5 メタノールまたは酢酸メチルは確認されない。カルボン酸生成物の形成に対する選択性は実質的 100%メタノール転換において95%より大きい。アルデヒド、ジメチルエーテル、高沸点カルボン酸、メタン、二酸化炭素、等のような望ましくない副生成物はガスクロマトグラフィーにより 10 確認されない。メタノールの50%を酢酸に転換させるために必要な時間は150分である。

この実施例は300 psig もの低い一酸化炭素の分圧の使用は実施例6および7において用いられた一酸化炭素のより高い分圧の使用と同一の結果を与えることを示す。実施例6、7および8の結果はコバルト触媒について要求されるような高圧力(例えば5000-15000 psig)の使用が、本発明のロジウム触媒を用いる時、必要ないことを示している。

実施例6、7および8における、供給原料中のアルコール対エステルのモル比は、溶媒としての酢酸の存在において約0.001(これは実質的純粋の酢酸メチル供給原料に相当する)である。酢 25 酸溶媒およびメタノール供給原料は容易にエステル化する。上記規準に従つて、アルコール対エステルの比率は生成物分布における調節用要素である。したがって、この反応の生成物は実質的完全に酢酸である。

実施例 9

この実施例は温度における増加が反応速度を増加させることを示す。

この実施例は実施例7と同一であるが反応温度は200℃である。得られた反応溶液の組成は実施例7の組成と実質的に同一である。メタノールの50%を酢酸に転換させるために必要な時間は 25℃より低い温度における実施例7における 190分と比較して80分である。

実施例 10

この実施例は不活性溶媒中のかつ付加的トリフエニルホスフィンの存在における、トリフエニルホスフィンとの錯結合のロジウムの化合物が反応性触媒であることを示す。

バッチ式反応器が次の成分で充填される：式 45 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{RhCOCl}$ を有するロジウム

27

錯体の1.04g、トリフェニルホスフィンリガンド、 $(C_6H_5)_3P$ 、の1.96g、 CH_3I からなる助触媒の57.5g、溶媒としてのベンゼンの154g、およびメタノール供給原料の79g。この反応器は175℃の反応温度において、1000 psig の全圧(約750 psig の一酸化炭素の分圧)に一酸化炭素で加圧される。この反応は一定の圧力で実施されて生成物の次の分布(溶媒を除外して)を含有する溶液が得られる:

86.4重量%	酢酸
15.4重量%	沃化メチル

カルボン酸生成物の形成に対する選択性は実質的100%のメタノール転換において、95%より大きい。アルデヒド、ジメチルエーテル、高沸点カルボン酸、メタンおよび二酸化炭素のような副生成物の実質量はガスクロマトグラフィーにより確認されない。酢酸に転換されるメタノールの50%を酢酸に転換させるために必要な時間は85分である。

実施例 11

この実施例は沃素含有助触媒の濃度の関数としての反応速度の作用を示している。この実施例は実施例10と同一であるが、但し28.8gの沃化メチル助触媒だけが添加されている。カルボン酸生成物の形成に対する選択性はメタノールの実質的100%転換において95%より大きい。アルデヒド、ジメチルエーテル、高沸点カルボン酸、メタン、二酸化炭素、等のような副生成物の実質量はガスクロマトグラフィーにより確認されない。酢酸に転換されるメタノールの50%を酢酸に転換させるために必要な時間は、二倍も多い助触媒が用いられる時の実施例10における85分と比較して、198分である。

実施例10および11における供給原料中のアルコール対エステルの比率は不活性溶媒としてベンゼンの存在においても約10000(これは実質的純粋のメタノール供給原料に相当する)である。亦、メタノール供給原料の転換レベルは90%より大きい。上記の規準に従つて、この反応の生成物は実質的完全に酢酸である。

実施例 12

バッチ式反応器が次の成分で充填される;式 RhI_3 を有するロジウム化合物の636g、沃化メチル、 CH_3I からなる助触媒の78.8g、溶

28

媒としての酢酸の196.9g、および供給原料としてのメタノールの79g。

この反応器は、反応器は、175℃の反応温度において、約800 psig の一酸化炭素の分圧に相当する、1000 psig の全圧に、一酸化炭素で加圧される。この反応は一定圧力で実施されて次の分布の生成物を含有する溶液が得られる:

84.9重量%	酢酸
3.8重量%	沃化メチル
11.3重量%	(触媒、等)

所望のカルボン酸生成物の形成に対する選択性はメタノールの実質的100%転換において、95%より大きい。アルデヒド、ジメチルエーテル、高沸点カルボン酸、メタン、または二酸化炭素のような副生成物の実質量は形成されない。酢酸に転換されるメタノールの50%を酢酸に転換させるために必要な時間は225分である。

この実施例は沃化ロジウムとしてのロジウムで部分的に充填された沃素助触媒を有する作用を示している

実施例 13

バッチ式反応器が次の成分で充填される;式 $RhCOCl(P(C_6H_5)_3)_2$ を有するロジウム複合体の1837g、水の18g、沃化カリウム、 KI (約143;のI/Rhの比率%)からなる助触媒の33.6g、溶媒としての酢酸の178.5g、および供給原料としてのメタノールの79g。

この反応器は、175℃の反応温度において、約800 psig の一酸化炭素の分圧に相当する、1000 psig の全圧に、一酸化炭素で加圧される。この反応は一定圧力で実施されて次の分布の生成物を含有する溶液が得られる:

89.6重量%	酢酸
7.4重量%	沃化メチル
3.0重量%	(触媒、等)

所望のカルボン酸生成物の形成に対する選択性はメタノールの実質的100%転換において95%より大きい。アルデヒド、ジメチルエーテル、高沸点カルボン酸、メタン、または二酸化炭素のような副生成物の実質量は形成されない。酢酸に転換されるメタノールの50%を酢酸に転換させるために必要な時間は137分である。

臭化カリウム、または臭化水素酸が当モル濃度

29

で用いられる時、同一の結果が得られる。この実施例は助触媒ハロゲンの源として臭化物または沃化物化合物の使用の作用を示している。

実施例 14

バッチ式反応器が次の成分で充填される；式 $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ を有するロジウム化合物の 1.17 g、沃化メチル、 CH_3I からなる助触媒の 28.8 g、溶媒としての酢酸の 196.9 g および供給原料としてのメタノールの 79 g。

この反応器は、175℃の反応温度において、約 800 psig の一酸化炭素の分圧に相当する、1000 psig の全圧に一酸化炭素で加圧される。この反応は一定圧力で実施されて次の分布の生成物を含有する溶液が得られる：

86.1重量%	酢酸
1.6重量%	沃化メチル
12.3重量%	(触媒、等)

所望のカルボン酸生成物の形成に対する選択性はメタノールの実質的 100% 転換において 95% より大きい。アルデヒド、ジメチルエーテル、高沸点カルボン酸、メタン、または二酸化炭素のような副生成物の実質量は形成されない。酢酸に転換されるメタノールの 50% を酢酸に転換させるために必要な時間は 166 分である。

この実施例は実施例 1 および 2 と比較されるトリフェニルアルミンの作用を示す。

実施例 15

バッチ式反応器が次の成分で充填される；式 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ を有するロジウム化合物の 103.8 g、沃化メチル、 CH_3I からなる助触媒の 57.6 g、溶媒としての酢酸の 196.9 g、および供給原料としてのメタノールの 79 g。

この反応器は 200℃の反応温度において、約 130 psig の一酸化炭素の分圧に相当する、400 psig の全圧に一酸化炭素で加圧される。この反応は一定圧力で実施されて次の分布の生成物を含有する溶液が得られる：

88.5重量%	酢酸
6.8重量%	沃化メチル
6.7重量%	(触媒、等)

所望のカルボン酸生成物の形成に対する選択性はメタノールの実質的 100% 転換において 95%

30

% より大きい。アルデヒド、ジメチルエーテル、高沸点カルボン酸、メタン、または二酸化炭素のような副生成物の実質量は形成されない。メタノールの 50% を酢酸に転換させるために必要な時間は 40 分である。

この実施例は高反応性が低い一酸化炭素の分圧においても得られ、かつ実施例 2、および実施例 18 と比較される、約 1 psig の分圧に下げられることを示し、これは次に、一酸化炭素が零分圧に進まされる反応を示す。

実施例 16

バッチ式反応器が次の成分で充填される；式 $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ を有するロジウム化合物の 103.7 g、沃化メチル、 CH_3I からなる助触媒の 28.8 g、溶媒としての酢酸の 178.5 g、および供給原料としてのメタノールの 79 g、および水の 18 g。

この反応器は 175℃の反応温度において、約 800 psig の一酸化炭素の分圧に相当する 1000 psig の全圧に一酸化炭素で加圧される。この反応は一定の圧力で実施されて次の分布の生成物を含有する溶液が得られる：

89.12重量%	酢酸
0.56重量%	沃化メチル
10.32重量%	(触媒、等)

所望のカルボン酸生成物の形成に対する選択性は、メタノールの実質的 100% 転換において 95% より大きい。アルデヒド、ジメチルエーテル、高沸点カルボン酸、メタン、または二酸化炭素のような副生成物の実質量は形成されない。メタノールの 50% を酢酸に転換させるために必要な時間は 124 分である。

この実施例は実施例 2 および 13 と比較される、反応媒質に対する添加水の反応速度に及ぼす有効作用を示す。

実施例 17

バッチ式反応器が次の成分で充填される；式 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を有するロジウム化合物の 0.396 g、沃化メチル、 CH_3I からなる助触媒の 57.5 g、および 10 重量% のジメチルエーテルを含有するメタノール供給原料の 215 g。

この反応器は 175℃の反応温度において、約 700 psig の一酸化炭素の分圧に相当する、1000 psig の全圧に一酸化炭素で加圧される。

31

この反応は一定圧力で実施されて、次の分布の生成物を含有する溶液が得られる：

82.4重量%	酢酸
3.6重量%	沃化メチル
14.0重量%	(触媒、等)

所望のカルボン酸生成物の形成に対する選択性はメタノールの実質的100%転換において95%より大きい。アルデヒド、ジメチルエーテル、高沸点カルボン酸、メタン、または二酸化炭素のような副生成物の実質量は形成されない。メタノールの50%を酢酸に転換させるために必要な時間は275分である。

この実施例はアルコール中にエーテルを有する不純のアルコール供給原料の作用を示している。かくして、メタノール工場からの工業用アルコールエーテル生成物が実施例1および3と比較される、反応に対し悪化作用を有しないものとして示される。

実施例 18

バッチ式反応器が次の成分で充填される；式 $Rh(CO)Cl[P(C_6H_5)_3]_2$ を有するロジウム化合物の1037g、付加的トリフェニルホスフィンリガンドの1228g、沃化メチル、 CH_3I からなる助触媒の28.8g、水の36.8g、メタノールの49.1g、および用いられる反応条件下でエステルおよび水の成分の平衡濃度に相当する酢酸メチルの151.2g。この反応器は175℃の反応温度において、約750 psig の一酸化炭素の分圧に相当する、1000 psig の全圧に、一酸化炭素で加圧される。この反応は実質的すべての一酸化炭素が反応されるまで一定容量で実施される（一酸化炭素の完全反応のために、一酸化炭素の実質的零分圧に相当する約250 psig の最終全圧）。

得られる反応生成物の分布は最初に充填された酢酸メチルと水との濃度と実質的に同一の濃度を有する；しかしながら、反応器に充填されたメタノールの60重量%が酢酸に転換される。

アルデヒド、ジメチルエーテル、高沸点カルボン酸、メタンまたは二酸化炭素のような副生成物の実質量は形成されない。メタノールと反応され、かくして酢酸に転換される実質的すべての一酸化炭素のために必要な時間は90分であり、しかもこれは、約2.0モルの生成物/触媒溶液のℓ/時

32

間の空間一時間収量(STY)に相当する。一酸化炭素転換率はこの全転換範囲において2より小さい係数により変えられる。この実施例および他の実施例の率パラメーターは、反応機構を研究させる十分に低い率を用いる時、得られることが亦認められる。しかしながら、この率が工業用単位の率に増加される時、同一の高選択性および転換が維持される。

この実施例は、エステル(酢酸メチル)と水との平衡再循環流を維持しながらメタノールから酢酸を造るため連続的の反応器を操作し、かつこの平衡状態を維持しながら所望の酢酸生成物に対するメタノール供給原料の正味の転換を与える方法の概念を示している。

15 実施例 19

酢酸メチルと水との平衡濃度が工場の再循環流から得られる連続反応系が操作される。沃化メチル、および実施例18の供給混合物を包含する触媒系が、175℃に維持された、管状反応帯中に連続的に通され、しかも実施例18の結果と同一の結果が得られる。未反応メタノール、および酢酸メチルと水との平衡成分、および酢酸生成物を回収する蒸溜分離装置の使用により、触媒が再循環される。連続反応の他の生成物は、再循環される酢酸メチルと水との平衡混合物である。この連続反応器は亦、各塩化ロジウム、およびロジウムカルボニルホスフィンクロライドの使用に基づく、実施例1および2の混合物のような他の反応混合物と共に効果的に作用する。

30 実施例 20

バッチ式反応器が次の成分で充填される；式 $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ を有するロジウム化合物の0.396g、水性57%沃化水素酸からなる助触媒の51g、溶媒としてのベンゼンの150g、および供給原料としてのフェノールの100g。

この反応器は195℃の反応温度において、約425 psig の一酸化炭素の分圧に相当する、500 psig の全圧に一酸化炭素で加圧される。この反応は一定の圧力で実施されて次の分布の生成物を含有する溶液が得られる：

37.2重量%	安息香酸
62.8重量%	(触媒、等)

アルデヒド、エーテル、高沸点カルボン酸、または二酸化炭素のような副生成物の実質量は形成

3.3

されない。

この実施例は芳香族アルコールをカルボニル化するこの触媒系の能力を示している。

実施例 21

バッチ式反応器が次の成分で充填される；式
 $[(C_6H_5)_3P]_2RhCOCl$ を有するロジウム化合物の1.04g、水性57%沃化水素酸からなる助触媒の51g、溶媒としてのベンゼンの17.9g、および供給原料としての1・4-ブタンジオールの100g。

この反応器は195℃の反応温度において、約425 psig の一酸化炭素分圧に相当する、500 psig の一酸化炭素分圧に一酸化炭素で加圧される。この反応は一定圧力で実施されて、次の分布の生成物を含有する溶液が得られる：

32.3重量%	アジピン酸
67.7重量%	(触媒、等)

アルデヒド、エーテル、高沸点カルボン酸、パラフィンまたは二酸化炭素のような副生成物の実質量はジ-アルコールの反応において形成されない。かくしてジ-アルコールをカルボニル化するためにこの触媒系を用いる時、一個のカルボニル基が、各アルコール基において添加される。

実施例 22

バッチ式反応器が次の成分で充填される；式
 $[(C_6H_5)_3P]_2RhCOCl$ を有するロジウム化合物の1.04g、水性57%沃化水素酸からなる助触媒の51g、溶媒としてのベンゼンの150g、および供給原料としてのヘプタノールの82g。

この反応器は、175℃の反応温度において、約425 psig の一酸化炭素分圧に相当する、500 psig の全圧に一酸化炭素で加圧される。この反応は一定圧力で実施されて、次の分布の生成物を含有する溶液が得られる。

31.1重量%	オクタン酸
68.9重量%	(触媒、等)

アルデヒド、エーテル、高沸点カルボン酸、パラフィンまたは二酸化炭素のような副生成物の実質量は形成されない。

この実施例は長鎖アルコールをカルボニル化するためのこの触媒系の能力を示す。

実施例 23

34

バッチ式反応器が次の成分で充填される；式
 $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ を有するロジウム化合物の0.396g、水性57%沃化水素酸からなる助触媒の51g、供給原料としての第三級ブチルアルコールの215g。

この反応器は195℃の反応温度において、約400 psig の一酸化炭素分圧に相当する、500 psig の全圧に一酸化炭素で加圧される。この反応は一定の圧力で実施されて、次の分布の生成物を含有する溶液が得られる：

82.4重量%	酢酸
17.6重量%	(触媒、等)

アルデヒド、エーテル、高沸点カルボン酸、パラフィンまたは二酸化炭素のような副生成物の実質量は形成されない。

この実施例は第三級アルコールをカルボニル化するこの触媒系の能力を示している。

実施例 24

バッチ式反応器が次の成分で充填される；式
 $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ を有するロジウム化合物の0.396g、水性57%沃化水素酸からなる助触媒の51g、供給原料としてのイソプロピルアルコールの214g。

この反応器は175℃の反応温度において、約400 psig の一酸化炭素分圧に相当する、約500 psig の全圧に一酸化炭素で加圧される。この反応は一定圧力で実施されて、次の分布の生成物を含有する溶液が得られる：

79.4重量%	イソ酪酸
20.6重量%	(触媒、等)

アルデヒド、エーテル、高沸点カルボン酸、パラフィンまたは二酸化炭素のような副生成物の実質量は形成されない。

この実施例は第二級アルコールをカルボニル化するこの触媒の能力を示している。

実施例 25

バッチ式反応器が次の成分で充填される；式
 $Rh(CO)Cl[P(C_6H_5)_3]_2$ を有するロジウム化合物の103.7g、水の21.6g、沃化メチル CH_3I からなる助触媒の28.8g、酢酸メチルの8.9g、約3.4のアルコール対エステル比率に等しい、供給原料としてのメタノールの128g。

この反応器は175℃の反応温度において、約

35

250 psig の一酸化炭素の分圧に相当する、
500 psig の全圧に一酸化炭素で加圧される。
この反応は一定圧力で実施されて次の分布の生成物を含有する溶液が得られる：

54.0重量%	酢酸メチル
17.8重量%	酢酸
3.6重量%	沃化メチル
15.3重量%	(触媒、等)
9.3重量%	(メタノール)

所望のエステルおよび酸生成物の形成に対する選択性はメタノールの約75%転換において約98%である。アルデヒド、ジメチルエーテル、高沸点カルボン酸、メタン、および/または二酸化炭素の実質量は形成されない。反応のために必要な時間は135分である。酸とエステル生成物との混合物の生成物分布は2乃至10の範囲のアルコール/エステル供給比率のためにここに述べられた規準に従っている。この実施例における反応により、酢酸メチルの80gおよび酢酸の55gの正味の製造が得られる。

実施例 26

バッチ式反応器が次の成分で充填される；式 $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ を有するロジウム化合物の1037g、沃化メチル CH_3I からなる助触媒の28.8g、溶媒としての酢酸の72g、および、平衡の際、実施例25と大体同一の3.4のアルコール/エステル供給比率に等しい、供給原料としてのメタノールの167g。

この反応器は175℃の反応温度において、約250 psig の一酸化炭素分圧に相当する、500 psig の全圧に一酸化炭素で加圧される。この反応は一定圧力で実施されて、同一条件下で、実施例25と同一の生成物分布を実質的に含有する溶液が得られる。

ここに述べられた規準に従って、この生成物分布は、最初に充填された供給物が二つの化合物の前形成エステルの代りに、有機酸とアルコールとを含有する時でも平衡後のアルコール/エステル供給比率により調節される。したがって、生成物の分布は2乃至10のアルコール/エステル比率範囲に従って、酸とエステル生成物との混合物である。

実施例 27

バッチ式反応器が次の成分で充填される；式

36

$\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ を有するロジウム化合物の1037g、沃化メチル CH_3I からなる助触媒の28.8g、溶媒としての酢酸の30g、および平衡後、約12のアルコール対エステル比率に等しい、供給原料としてのメタノールの210g。

この反応器は175℃の反応温度において、約250 psig の一酸化炭素分圧に相当する、500 psig の全圧に一酸化炭素で加圧される。この反応は一定圧力で実施されて、次の組成を有する溶液が得られる。

50.3重量%	酢酸メチル
5.6重量%	酢酸
3.3重量%	沃化メチル
18.0重量%	(触媒、等)
22.8重量%	メタノール

所望のエステル生成物の形成に対する選択性はメタノールの約65%転換において約88%である。アルデヒド、ジメチルエーテル、高沸点カルボン酸、メタン、および/または二酸化炭素のような副生成物の実質量は形成されない。エステルの高割合の生成物分布は10より大きいアルコール/エステル供給比率、および90%より少ないメタノール転換のために、ここに述べられた規準に従っている。

この実施例において、最初に充填された供給混合物の平衡後、この溶液は約37gの酢酸メチル、196gのメタノールおよびわずかに約0.5gの酢酸を含有する。反応後、この溶液は約163gの酢酸メチルおよび18gの酢酸を含有し、これらは126gの酢酸メチルおよび17.4gの酢酸の正味の製造に相当している。

以上を要約すれば次の通りである。

- (1) 前記溶液が亦水を含有する特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (2) 前記溶液が酸およびエステルより、少なくとも25℃高い沸点(S. T. P)を有する不活性溶媒を含有する特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (3) 前記助触媒が沃素およびこの化合物からなる群から選ばれる特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (4) 前記助触媒が沃化アルキルでありしかもこのアルキル基がn個の炭素原子を含有する、特許

37

請求の範囲第1項の方法。

- (5) エステルに比例して酸の高割合の製造を有する、特許請求の範囲第1項記載の方法においてアルコール対エステルの比率が0.001乃至2.0である。このアルコールと、このエステルとを本質的に包含する、この溶液中に存在するこのロジウム化合物とこの助触媒とでこの方法を実施することを包含する方法。
- (6) 酸に比例してエステルの高割合の製造を有する、特許請求の範囲第1項記載の方法において、前記アルコールと前記エステルとを本質的に包含する前記溶液中に存在する前記ロジウム化合物と前記助触媒で前記接触を実施することを包含し、かつ前記エステルに比例する前記アルコールの割合が10乃至10000である方法。
- (7) 前記接触を前記アルコールと前記エステルとを本質的に包含する前記溶液中で存在する前記ロジウム化合物と前記助触媒とで、かつ0.001乃至10000の前記アルコール対前記エステル比率で、実施することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (8) 一酸化炭素が1容量%の一酸化炭素乃至99.9容量%の一酸化炭素を含有するガス混合物として供給され、かつ前記ガス混合物の残分が窒素、貴ガス類、水素、二酸化炭素、水および1乃至4個の炭素原子を有するパラフィン系炭化水素からなる群から選ばれている、特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (9) 一酸化炭素の分圧が1 psig 乃至 15000 psig である特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (10) 一酸化炭素の分圧が5 psig 乃至 3000 psig である、特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (11) 一酸化炭素の分圧が10 psig 乃至 1000 psig である、特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (12) 前記ロジウム化合物がロジウムハライドである特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (13) 前記ロジウム化合物がロジウムカルボニルハライドである特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (14) 前記ロジウム化合物が三塩化ロジウムである特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (15) 前記ロジウム化合物がロジウムのアリアルホスフィン錯体である特許請求の範囲第1項記載の方法。

38

- (16) 前記ロジウム化合物が一酸化炭素および塩素、臭素および沃素からなる群から選ばれた少くとも一つのハロゲンリガンド；および6乃至18個の炭素原子のアリアル基を有するリン、砒素、およびアンチモン誘導体からなる群から選ばれた少くとも二個のリガンドを含有する、特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (17) ロジウム化合物と、臭素、沃素、およびこれらのハロゲンの化合物からなる群から選ばれた助触媒物質とを含有する溶液の存在において、50℃乃至300℃の温度で、メタノール、酢酸メチル、ジメチルエーテル、および沃化メチルからなる群の少くとも一つのものの供給原料と一酸化炭素とを接触させることを包含する、酢酸および酢酸メチルからなる群から選ばれた少くとも一つの化合物の製造方法。
- (18) 前記供給原料がメタノールである前記第(17)項記載の方法。
- (19) 前記溶液が亦水を含有する、前記第(17)項記載の方法。
- (20) 前記溶液が亦酢酸を含有する、前記第(17)項記載の方法。
- (21) 前記溶液が前記酸およびエステルより、少くとも25℃高い沸点(S. T. P.)を有する不活性溶媒を含有する、前記第(17)項記載の方法。
- (22) 前記助触媒が沃素およびこの化合物からなる群から選ばれる、前記第(17)項記載の方法。
- (23) 前記助触媒が沃化アルキルであり、しかもこのアルキル基がn個の炭素原子を有する前記第(17)項記載の方法。
- (24) エステルに比例して酸の高割合の製造を有する前記第(17)項記載の方法において、アルコール対エステルの比率が0.001乃至2.0である。このアルコールとこのエステルとを本質的に包含する前記溶液中に存在するロジウム化合物と助触媒とでこの方法を実施することを包含する方法。
- (25) 酸に比例してエステルの高割合の製造を特徴とする前記第(17)項記載の方法において、前記エステルに比例する前記アルコールの割合が10乃至10000である、前記アルコールと前記エステルとを本質的に包含する、前記溶液中に存在する前記ロジウム化合物と前記助触媒とでこの接触を実施することを包含する方法。

39

- (26) この接触を前記アルコールと前記エステルとを本質的に包含する前記溶液中に存在する前記ロジウム化合物と前記助触媒とで、かつ 0.001乃至10000の前記アルコール対前記エステルとの比率で、実施することを特徴とする、前記(17)項記載の方法。
- (27) 一酸化炭素が1容量%の一酸化炭素乃至99.9容量%の一酸化炭素を含有するガス混合物として供給され、かつガス混合物の残分が窒素、貴ガス類、水素、二酸化炭素、水、1乃至4個の炭素原子を有するパラフィン系炭化水素からなる群から選ばれている、前記第(17)項記載の方法。
- (28) 一酸化炭素の分圧が1 psig 乃至15000 psig である前記第(17)項記載の方法。
- (29) 一酸化炭素の分圧が5 psig 乃至3000 psig である前記第(17)項記載の方法。
- (30) 一酸化炭素の分圧が10 psig 乃至10000 psig である前記第(17)項記載の方法。
- (31) 前記ロジウム化合物がロジウムハライドである前記第(17)項記載の方法。
- (32) 前記ロジウム化合物がロジウムカルボニルハライドである前記第(17)項記載の方法。
- (33) 前記ロジウム化合物が三塩化ロジウムである前記第(17)項記載の方法。
- (34) 前記ロジウム化合物がロジウムのアリールホスフィン錯体である前記第(17)項記載の方法。
- (35) 前記ロジウム化合物が一酸化炭素、および塩素、臭素、およびハロゲンからなる群から選ばれた少なくとも一つのハロゲン、および6乃至18個の炭素原子のアリール基を有するリン、砒素、およびアンチモニー誘導体からなる群から選ばれている少なくとも二つのリガンドを含有する、前記第(17)項記載の方法。
- (36) アルキルおよびアリールアルコール、ハライ

40

ド、エステルおよびエーテルからなる群から選ばれた反応体と一酸化炭素とを反応させることによる、この反応体のカルボニル化方法において、ロジウム化合物と、ハロゲンおよびハロゲン化合物からなる群から選ばれた助触媒物質とを含有する溶液中で、50℃乃至300℃の温度でかつ1 psig 乃至15000 psig の一酸化炭素の分圧で、このカルボニル化を実施することを包含するカルボニル化方法。

10 特許請求の範囲

1 n個の炭素原子(nは1乃至20個の炭素原子の数である)を有するアルキル化合物、およびn個の炭素原子(nは6乃至20の整数である)のアリール化合物からなる群から選ばれた反応体(この反応体はアルコール、ハライド、エステル、およびエーテルからなる群から選ばれている)を一酸化炭素と反応させて有機カルボン酸またはn個の炭素原子を有するアルコールとこの酸とのエステル、およびこれらの混合物からなる生成物を造る方法において、ロジウム化合物と、臭素、ハ素、およびこれらのハロゲンの化合物からなる群から選ばれた助触媒物質等を含有する溶液の存在において、かつ反応体としてエステル、エーテルまたはハライドが用いられる時は水の存在において50℃乃至300℃の温度で、この反応体と一酸化炭素とを接触させることを特徴とする、前記生成物の製造方法。

引用文献

- 特 公 昭 3 7 - 4 2 0 7
 特 公 昭 3 7 - 4 8 5 7
 特 公 昭 4 0 - 1 4 1 2 8
 米国特許 3 0 6 5 2 4 2

